doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200911001

工作气压对 TiBN/TiAlSiN 纳米多层涂层的结构和性能影响

王泽松¹,韩 滨²,项燕雄¹,田灿鑫¹,邹长伟¹,付德君³

(1. 岭南师范学院 物理科学与技术学院, 湛江 524048; 2. 郑州大学第一附属医院 放射治疗部, 郑州 450052; 3. 武汉大学 物理科学与技术学院, 武汉 430072)

摘 要:为应对高速干式切削、工磨具行业对新型防护涂层的需求,制造高硬度、耐摩擦磨损的纳米复合涂层具有巨大的市场前景。采用阴极多弧离子镀技术,在不同的工作气压下用 TiB₂和 TiAlSi 合金靶作为阴极蒸发靶材,在硬质合金衬底上分别沉积了 TiBN,TiAlSiN 涂层和 TiBN/TiAlSiN 多层涂层。借助于 XRD、XPS、SEM、AFM 和 HRTEM 对涂层的成分、形貌及微观结构进行表征分析。并用纳米压痕硬度计和球盘式摩擦测试仪分别研究了涂层的硬度和摩擦磨损性能。研究结果表明:TiBN/TiAlSiN 涂层呈现一种非晶相包裹纳米多晶相的微观结构形态,工作气压越高,涂层表面越趋于光滑;涂层在 1.0 Pa 工作气压下涂层显微硬度值达到 38 GPa;在 2.0 Pa 的工作气压下,涂层显微硬度值约 34 GPa,摩擦因数低于 0.29。与 TiBN 和 TiAlSiN 涂层相比,TiBN/TiAlSiN 纳米多层涂层的机械、摩擦学性能更加优越,这为应用在干式切削、磨削工具领域的硬质润滑多层涂层的制备与研究指明了一条方向。

关键词:TiBN/TiAlSiN;多弧离子镀;工作气压;纳米多层涂层;微观结构

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2020)06-0077-09

Effects of Working Pressure on Microstructure and Properties of TiBN/TiAlSiN Nano-multilayer Coatings

WANG Zesong¹, HAN Bin², XIANG Yanxiong¹, TIAN Canxin¹, ZOU Changwei¹, FU Dejun³

(1. School of Physics Science and Technology, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China; 2. Radiotherapy Department, The First Affiliated Hospital of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 3. School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The novel nanocomposite coatings have become the most promising protective materials due to their high hardness and antiwear properties for the requirements of high-speed dry cutting and grinding tool industry. The monolithic TiBN, TiAlSiN and TiBN/TiAlSiN nano-multilayer coatings were deposited on hard alloy matrixes at various working pressures by tuning N_2 flow rates using a cathodic multi-arc ion plating system wherein the composite TiB₂ and TiAlSi targets were selected as evaporative cathodes. The microstructure, composition, and morphologies were analyzed by XRD, XPS, SEM, AFM and HRTEM, respectively. Nano-indentation and ball-on-disc friction tester were used to investigate the mechanical and tribological properties of the coatings. Results show that TiBN/TiAlSiN coatings possess a typical structure where the nanocrystals are imbedded in the amorphous layers. The higher the working pressure, the smoother the surface of TiBN/TiAlSiN coatingsis. The maximum microhardness value can reach 38 GPa at 1.0 Pa, while a microhardness of approximately 34 GPa with the lowest coefficient of friction of 0. 29 is obtained for TiBN/TiAlSiN coatings fabricated at 2.0 Pa as compared to the monolithic TiBN and TiAlSiN coatings with

收稿日期: 2020-09-11; 修回日期: 2020-11-05

基金项目:广东省科技创新战略专项资金(2018A03015);岭南师范学院自然科学研究及人才项目(ZL2047, LZL1809)

Fund: Supported by Special Fund for Science and Technology Innovation Strategy of Guangdong Province(2018A03015) and Scientific Research and Talent Projects of Lingnan Normal University(ZL2047, LZL1809)

引用格式: 王泽松, 韩滨, 项燕雄, 等. 工作气压对 TiBN/TiAlSiN 纳米多层涂层的结构和性能影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(6): 77-85.

WANG Z S, HAN B, XIANG Y X, et al. Effects of working pressure on microstructure and properties of TiBN/TiAlSiN nano-multilayer coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 77-85.

通信作者: 王泽松(1983—), 男(汉), 讲师, 博士; 研究方向: 离子束材料改性和表面工程; E-mail: zswang531@163. com

the hardness beneath 28 GPa and coefficient of friction over 0. 50. The mechanical and tribology performance is superior to the monolithic TiBN or TiAlSiN coatings, which can pave the way for fabricating the hard/lubricant nanosized multilayered coatings in the field of dry-cutting and grinding tools.

Keywords: TiBN/TiAlSiN; multi-arc ion plating; working pressure; nano-multilayer coatings; microstructure

0 引 言

自 20 世纪 60 年代以来,二元 CrN 和 TiN 硬 质薄膜一直占据着传统刀具、磨具等工业涂层领 域的重要地位,但在高速干式切削、硬膜压铸等 特殊工磨具产业的应用上略显不足^[1-3]。因为机 械制造业的飞速发展,用于机械加工的工具从普 通金属基材开始向超硬、耐热、耐腐蚀、自润滑等 功能增强型材料转变,所以对覆盖其表面的保护 性涂层的要求越来越苛刻。TiN 涂层的显微硬度 一般在 15~25 GPa,常温和高温下的干摩擦因数 为 0.6~0.9,温度高于 400 ℃时就有明显氧化的 迹象^[4]。为此,向 CrN, TiN 等二元涂层的结构 中添加 B、Si、AI 及其他元素使其成为多元涂层, 或者构建纳米复合结构体系,如多层膜、超晶格 结构都能显著改善其物理化学性能、机械及摩擦 学性能,从而增加工磨具基材的使用寿命。

多元氮化钛基复合涂层是超硬纳米复合涂 层的代表,目前关于 B、Si 掺杂氮化钛涂层的研 究表明,掺杂可以明显改善涂层的物理机械性 能。富含 B 元素的 TiBN 涂层或 TiBN/TiN 纳米 复合涂层具有典型的 BN 非晶相包裹 TiN 多晶相 的复合微观结构,与TiN涂层相比,有更高的硬 度、更卓越的热稳定性和耐摩擦磨损性[5-8]。有 学者利用多种物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)技术制备 TiBN 涂层,当工作气压较 低时涂层硬度达到 30 GPa,摩擦因数低至 0.2~ 0. 4^[9-10]。Kainz 等^[11] 利用热化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD)技术合成不同 调制周期的 TiBN/TiN 多层膜,当调制周期为 200 nm 时,多层膜的硬度值达到 31 GPa±2 GPa, 断裂韧性值显著高于单一的 TiN 和 TiBN 膜。另 一种备受关注的是 Si, Al 共掺杂氮化钛基多元涂 层,由于该类涂层中形成了亚稳态(Ti,Al)N固 溶相和 nc-(Ti, Al) N/a-Si₃N₄ 复合相的缘故, TiAlSiN 涂层的硬度、抗氧化性和摩擦学性能均 得到了极大提高。Zhu 等^[12]研究 TiAlSiN 涂层指 出Si的摩尔百分比浓度为10%时,涂层中形成了

nc-(Ti,Al,Si) N/a-Si₃N₄ 纳米复合结构,其硬度 达到 34.7 GPa。Ma 等^[13] 通过调整反应磁控溅 射制备的 TiAlSiN 纳米复合涂层中 Ti 和 Si 的原 子浓度,使涂层的硬度值超过 66 GPa。

显而易见,TiBN 涂层具有较低的摩擦因数, TiAlSiN 涂层容易获得高硬度值,只需选用高纯 的 TiB₂ 陶瓷靶和 TiAlSi 合金靶作为阴极蒸发靶 材,结合阴极多弧离子镀工艺沉积速率高、行星 式靶架公转-自转切换自如的优势,就有可能在 绝大数金属合金基片上制备出高硬度、低摩擦因 数的 TiBN/TiAlSiN 纳米多层硬质涂层。该复合 涂层每个亚层可能形成非晶包裹多晶 TiN,或者 纳米晶固溶于多晶 TiN 的微观结构,而两亚层的 调制周期比、界面结构均也能极大地影响复合涂 层的整体性能,这为应用于干式切屑、磨屑领域 的金属/陶瓷、陶瓷/陶瓷复合涂层的制备与研究 提供参考价值。

1 试 验

1.1 涂层制备

选用纯度均为 99. 99%的 TiB₂(原子比 Ti:B= 0. 33:0. 67)陶瓷靶和 TiAlSi(原子比 Ti:Al:Si = 0. 6:0. 3:0. 1)合金靶材,有效避免了 CVD 技术 中用到的剧毒、危险性硼烷和硅烷等气体的使 用,安全可靠且原子蒸发效率高。两种阴极靶均 为直径 120 mm,厚度 50 mm 的圆柱形块体,对称 地安装在尺寸为 540 mm×300 mm×400 mm 的真 空腔室内壁两侧,单靶与基片的最小中心距离为 225 mm。直径为 10 mm,厚度为 5 mm 的单面抛 光型 YT15 硬质合金(成分 WC-TiC-Co)基片装配 在样品底盘支架上,整个样品底盘能进行一重公 转,其上的支架可实现二重自转,基片的公转--自 转模式能同时进行,也能自由切换,涂层沉积系 统结构原理图如图 1 所示。

为了去除基片表面污染物,首先将用于此次 试验的硬质合金试片分别置于热碱性溶液、丙酮 溶液中各超声清洗 10 min,然后用去离子水反复





漂洗,最后用干燥氮气吹干后装载到样品支架 上。沉积之前,用涡轮分子泵、罗茨泵和旋片机 械泵组成的真空机组将腔室本底真空度抽至 3.0×10⁻³ Pa,基片温度保持在 300 ℃。沉积过程 主要分为两步:① 离子轰击清洗:为移除基片表 面氧化层和污染物,调节脉冲偏压至-800 V,设 置占空比为80%,向真空腔内通入氩气,调节流 量使气压稳定在 2.0 Pa, 保持 Ar⁺离子轰击基片 30 min;② 沉积目标涂层:设置基片偏压为-200 V, TiB, 和 TiAlSi 靶电流分别为 70 A 和 65 A, 通入 N,,沉积时间为40 min。调节 Ar/N,流量比,逐 渐增大 N, 流量使腔室工作气压为 1.0、1.5、2.0、 2.5 和 3.0 Pa。另外,在保证沉积工艺参数相同 的情况下,维持工作气压为2.0 Pa,分别换用阴极 Ti 金属靶、TiB, 靶和 TiAlSi 靶在硬质合金基片上 分别制备了 TiN 涂层、TiBN 涂层和 TiAlSiN 涂层, 以便进行对比研究。TiBN/TiAlSiN 纳米复合涂层 的沉积参数如表1所示。

表 I 沉积 TIBN/ TIAISIN 复合涂层的工艺参数

Table 1 Deposition parameters of TiBN/TiAlSiN multilayered coatings

Deposition parameter	
Target	TiB ₂ , TiAlSi
Substrate bias voltage/V	-200
Duty cycle/%	80
Working gas	N_2 , Ar
Working pressure/Pa	1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0
TiB_2 target current/A	70
TiAlSi target current/A	65
Substrate temperature/°C	300
1-Fold rotation speed/ $(r \cdot min^{-1})$	6
Deposition time/min	40

1.2 结构表征与性能测试

(1) 采用型号 Bruker D8 advanced 的 X-射 线衍射仪(XRD)检测涂层的物相结构,射线源为
λ=0.154 06 nm 的 Cu Kα 射线。相位角 2θ 设置
从 20°到 80°,扫描步长为 0.04°。

(2) 采用型号为 FEI Sirion IMP 的场发射扫 描电镜观察样品的表面和截面的形貌,最高电子 加速电压 20 kV。

(3) 采用型号 SPM-9500J3 的原子力显微镜 (AFM) 探针来获取样品表面的粗糙度。

(4)采用型号 XSAM800 KRATOS 的 X-射线光电子能谱(XPS)分析涂层组成元素的 化学状态和化学成分。测量的主要参数为: 1253.6 eV,150 W 的 Mg Kα 激发;数据的分 析,首先用 C 1 s(*E*=284.6 eV)对光谱数据进 行校正,再用 XPS Peak4.1 软件对光谱数据进 行分峰和拟合。

(5) 采用型号 JEOL JEM 2010 的高分辨透 射电镜(HRTEM)来观察样品的微结构。

(6)采用 MTS G200 型纳米压痕仪来测量涂 层的显微硬度和弹性模量,选择连续刚度测试 (Continuous stiffness measurement, CSM)模式。 在测试中,使用一个圆头半径为60 nm 的三向三 棱锥压头,并加载一个适中的载荷值,设置压入 样品的最大压深为0.1 μm,并保持加载时间20 s。 载荷系统和位移系统的分辨率分别为50 nN 和 0.04 nm。测试结果取5 次测量的平均值。

(7)采用 MS-T3000 型球盘测试仪测试涂层的摩擦磨损的性能。摩擦接触材料为直径为3 mm 的 WC-Co 陶瓷小球,球盘载荷为 10 N,以0.02 m/s 的滑动速度在连续测试 60 min,测试温度和相对湿度分别为 28 ℃和 75%。

2 结果与讨论

2.1 TiBN/TiAlSiN 涂层的微结构

图 2 显示了在不同工作气压下制备的 TiBN/ TiAlSiN 复合涂层的 X 射线衍射图样。为了定位 涂层中的结晶相, TiN 和 TiBN 的 XRD 衍射图样 也呈现在图中。从图中可以看出涂层结构主要 由面心立方(*fcc*)的多晶 TiN(111)、TiN(200)和 TiN(220)构成。随着工作气压从 1.0 Pa 升高到 3.0 Pa,TiN(111)的衍射峰相对强度先升高后降



图 2 不同工作气压下涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiBN/TiAlSiN multilayers at various working pressures

低,TiN(200)对应的衍射峰增强,同时TiN(220) 也逐渐出现。图中几乎所有的衍射峰展宽,可能 是两方面原因造成的。①浓度低于 50 at. %的 Al 在 TiN 晶体结构中可能会形成亚稳态 TiAlN 固溶 体,将衍射峰展宽^[14];②B、Si、Al 原子的引入, TiN 晶粒的生长受到抑制,晶格畸变引起微观应 力变化明显,边界效应加剧^[15-16]。以小衍射角时 的择优取向 TiN(111) 衍射峰位 $2\theta = 36.68°$ 为对 象,通过优化后的 Scherrer 方程式 $D_{\mu\nu}$ = 0.943 $\lambda/(\beta_{hkl} \times \cos\theta)$ ^[17](λ 是 X 射线波长, β_{hkl} 是某一衍射峰的半高宽, θ 是衍射角)计算,TiN 涂层的 TiN(111) 和不同气压下的 TiBN/TiAlSiN 复合涂层晶粒尺寸分别为 14.16、12.03、11.54、 9.79、10.79 和 9.35 nm。由此可见,与 TiN 相比, 由于 Al,Si 和 B 原子掺入到 TiN 晶格中,晶粒尺 寸会减小;随着工作气压的升高,复合涂层中的 择优取向生长方向的晶粒尺寸减小,说明高气压 沉积的涂层晶粒细化明显。工作气压偏高时,为 释放过多的应变能,到达样品表面的沉积离子逐 渐从高势能面(111)向低势能面(200)和(220) 扩散^[18]。

在图 3 中,分别给出了不同工作气压下的样品 XPS 全谱和核能级谱。从图 3(a)看,涂层中 元素的主谱线都出现,也没有 Mg Kα2 激发的卫 星峰存在,涂层中出现 C、O 元素,说明表面有 C 污染并被氧化,这在一般 PVD 镀膜工艺中很常 见,结合能约 1000 eV 处对应的峰群可能是 C 元 素的伴随俄歇电子谱所致。样品的 Ti 2p 光谱由 454.4.456.1和458.2 eV 这 3 个分峰拟合而成. 分别对应 Ti-B, Ti-N 和 Ti-O 的化学态^[19],可以确 定涂层中存在 TiN 和表面氧化的 TiO,。在 B1s 谱拟合分峰中,位于结合能 191.0 eV 对应 BN^[9-10],而结合能 187.5 eV 处并未出现 TiB, 峰。 在 N1s 能谱中,一个高强度分峰位 397.2 eV 对应 TiAlN,另一能量 398.3 eV 与 Si₃N₄ 相对应^[20]。 Si₂₀能谱中显示仅有一个主要的 Si-N 键峰位于 102.2 eV 处,表明涂层的 Si 元素以 Si₃N₄ 形式存 中孤立单峰位于 73.9 eV, 对应 AlN^[12-13]。另外, 我们通过 XPS 逐层扫描方式测量了不同气压条 件下沉积纳米多层涂层表面的化学成分,如表2 所示。样品表面原子含量最高的是 Ti 和 N,并且 随着气压升高,Ti 原子含量增加,Al 和 Si 元素的 含量变化不大, B 元素在 3.0 Pa 含量(原子数分 数) 仅为 2.38%, 说明大的氮气流量可能导致 TiB。阴极靶中毒。如果将工作气压为1.0~2.5 Pa 条件下沉积涂层样品的平均原子组分表示为 Ti 22.48-Al 7.34-B 15.72-Si 2.59-N 49.82(原子数分 数/%),涂层中约有原子数分数为2%的C和O。 Al/Si 的比值为 2.83,接近于 TiAlSi 阴极靶中 Al/ Si 原子浓度比值 3.说明 PVD 涂层中原子的化学 计量比与阴极靶成分密切相关^[21]。

图 4 显示了不同工作气压下沉积的 TiBN/ TiAlSiN 涂层的表面 3D-AFM 图像。

扫描探针测量样品表面局域面积为 5 μm× 5 μm,可得到涂层的表面均方根粗糙度值 (RMS),列于表 2 中。当工作气压从 1.0 Pa 增加 到 3.0 Pa 时,涂层表面上岛丘状大尺寸颗粒数目 减少,RMS 值从 11.73 nm 降低到 1.36 nm,这主 要是因为随着气压的升高,等离子体密度增大, 离子对基片的表面溅射能力增强,能较大程度地 平滑表面。结合表 2 中 XPS 测量的 B 含量骤降 可知,3.0 Pa 气压条件下 TiB₂ 阴极靶中毒,引起 到达样品表面的大尺寸颗粒数目减少,但仍有大 量来自于 TiAlSi 阴极靶的沉积离子引起样品表 面的溅射刻蚀效应,所以表面粗糙度进一步 降低。

图 5 展示了工作气分压 1.5、2.0 和 2.5 Pa 条件下沉积的 TiBN/TiAlSiN 涂层的 SEM 表面形



图 3 TiBN/TiAlSiN 纳米复合涂层的 XPS 能谱 Fig. 3 XPS spectra of TiBN/TiAlSiN nanocomposite coatings deposited at some workingpressures

貌图 5(a)~(c)和截面图 5(d)~(f)。从表面形 貌图 5(a)~(c)看,涂层表面存在一些微小金属 液滴(Microdroplet)、针孔(Pinhole)、熔坑(Melting crater),这些是电弧离子镀沉积过程经常出 现的现象,其表面缺陷密度与沉积工艺参数密切 相关^[22]。同时,随着工作气压的增加,可以观察 到表面大颗粒数目减少,这是由于增加反应气体 的分压,等离子体密度增大,金属粒子直接沉积 到基片表面形成液滴的几率变小,也有可能是表 面的金属大颗粒物被后续入射的沉积离子二次 溅射所致。由涂层的截面图片可测量涂层的厚度,见表2。随着工作气压从1.0 Pa 增加到2.5 Pa,沉积过程中涂层的沉积速率逐渐升高,这是由于等离子体密度增加,单位时间内到达表面的沉积离子数目增多,表现为涂层物理厚度的增加。但3.0 Pa 时由于 TiB₂ 阴极靶中毒造成沉积速率下降,涂层物理厚度减小。

为了进一步研究 TiBN/TiAlSiN 多层涂层的微观织构,用 HRTEM 对样品的截面进行了检测。图 6 是 TiBN/TiAlSiN 多层涂层在工作气压 2.0 Pa 条



图 4 不同工作气压下 TiBN/TiAlSiN 复合涂层的 3D-AFM 图像

Fig. 4 Three-dimensional AFM images of TiBN/TiAlSiN multilayered coatings at different working pressures

件下放大倍数分别为×500 00(图 6(a))和× 500 000(图 6(b))下的 HRTEM 图像。从图 6(a)

中可以清楚地观察到典型的纳米多层结构,图 中不规则形状围成的区域可能是非晶或是不同 取向晶粒生长造成的衍射衬度差异造成的。 图 6(b) 中,将局部图像再次放大后标记 A、B、C 的子晶粒中的晶面间距分别为 0.3350、0.2410 和 0.2085 nm,与 XRD 测试结果中的 TiN(111)、 (200)和(220)基本相符合。图 6(b)右上角的选 区电子衍射图样中多晶环对应的面间距 d₁₁₁、 d200、d220 与图 2 XRD 图样中面心立方的 TiN 或 TiAlN 的面间距基本一致。根据 TiBN 和 TiAlSiN 在 TEM 明场像中的质量衬度差异,图中亮条纹对 应 TiAlSiN 层,暗条纹对应 TiBN 层,结合试验设计 的基片旋转模式,形成交替子层的原因是样品在 沉积过程中不断旋转、交替面向处于相对位置的 两阴极靶造成的。由于沉积工艺参数的波动影 响,涂层中这种明暗相间的条纹分布不均匀^[23-24], 图 6(a) 中标注的 TiBN/TiAlSiN 双分子层厚度估 算分别为 7.04 和 7.80 nm, 图 6(b) 中双层厚度 (Bilayer thickness)为8.32 nm,分别由1.22 nm厚 的 TiAlSiN 子层和 7.10 nm 厚 的 TiBN 子层组成。



图 5 不同工作气压下 TiBN/TiAlSiN 涂层的 SEM 表面形貌图和截面形貌

Fig. 5 Surface morphological and cross-sectional SEM images of TiBN/TiAlSiN coatings at different working pressures

Working	Chemical composition/%					Thickness/	RMS/
pressure/Pa	Ti	Al	В	Si	Ν	 μm	nm
1	20.77	8.15	16.23	2.81	49.64	1.71	11.73
1.5	21.40	7.43	16.41	2.54	50.02	1.87	5.88
2	21.95	6.65	16.67	2.66	50.07	2.02	3.71
2.5	25.80	7.13	13.56	2.36	49.55	2.29	4.95
3	31 20	8 04	2.38	2.87	54 51	1 61	1 36







(b) Magnification (×500 000)



2.2 涂层的机械性能

2.2.1 涂层的显微硬度和弹性模量

图 7 给出了不同工作气压下沉积涂层的纳 米硬度和杨氏弹性模量。从图7可以看出,与 TiBN、TiAlSiN 涂层相比,低气压条件下沉积的复 合涂层的硬质较高。随着工作气压的增加,涂层 的纳米硬度和弹性模量值降低。工作气压为 1.0 Pa时,涂层的纳米硬度值高达38 GPa。这跟 以往研究报道的电弧离子镀沉积单层涂层随氮 气流量或分压升高呈现先增加后减少的趋势不 同。原因有以下两点:① 低工作气压时,氮气不 足,涂层样品中可能有不饱和 Ti,N 相生成,其硬 度比 TiN 相硬度高^[25]:② 从图 6(b)中可以看 出,TiBN 子层中的 fcc-TiN 和 TiSiAlN 子层中的 fcc-TiAlN 形成同结构共格外延生长,而低气压时 TiBN/TiAlSiN 纳米多层膜具有较小的调制周期 厚度,因此TiBN和TiAlSiN两调制层中晶格错配 造成的小周期交变应变场使得涂层硬度升



图 7 不同工作气压下(1.0~3.0 Pa)TiBN/TiAlSiN 多层 涂层和 TiBN 及 TiAlSiN 涂层(2 Pa)的硬度和弹性模量 Fig. 7 Hardness and Young's elastic modulus of TiBN/ TiAlSiN multi-layer coatings fabricated at 1.0-3.0 Pa and TiBN, TiAlSiN coatings at 2.0 Pa

高^[26-27]。另外,从图 2 可以看出,低工作气压下 制备的涂层中以应变能为主导的 TiN(111)相含 量明显高于以表面能为主导的 TiN(200)相^[18], 说明 1 Pa 工作气压下多层涂层整体的应变能最低,其硬度最高。当气压升高,涂层沉积速率提高,双分子层厚度变大,交变应变场周期变大,硬度降低。值得一提的是,试验中制备的多层涂层样品中 Si 含量低于 3 at. %可能是造成涂层的硬度达不到其他研究人员报道的 40 GPa 以上硬度的陶瓷涂层的原因^[12-13,28]。

2.2.2 涂层的摩擦因数和磨损率

室温下不同工作气压下的 TiBN/TiAlSiN 涂 层的摩擦因数(Coefficient of friction, COF)和磨 损率数值如图 8 所示。当工作气压从 1.0 Pa 增 加到 2.0 Pa 时,COF 值逐渐降低至 0.29,同时磨 损率降至 4.3×10⁻⁷ mm³/(N·m)。而且气压为 3.0 Pa 时,涂层的 COF 值最小为 0.273,这与 表 2 中 RMS 值的变化趋势基本一致,说明涂 层表面粗糙度越低,表面越光滑,摩擦因数越 低,磨损率也越低。而且,所有 TiBN/TiAlSiN 纳米多层涂层样品的 COF 值及磨损率均低于 TiBN 和 TiAlSiN 涂层,说明 TiBN/TiAlSiN 纳米 多层硬质涂层与单层涂层相比具有更加优异 的耐磨性。



图 8 不同工作气压下(1.0~3.0 Pa)TiBN/TiAlSiN 多层 涂层和 TiBN 及 TiAlSiN 涂层(2 Pa)的室温摩擦因数和磨 损率

Fig. 8 COF and wear rate of TiBN/TiAlSiN multi-layer coatings fabricated at 1.0-3.0 Pa and TiBN, TiAlSiN coatings at 2.0 Pa

3 结 论

以 TiB₂ 和 TiAlSi 合金靶作为阴极靶原料,通 过多弧离子镀技术,在不同的工作气压下,成功 地在硬质合金基片上合成了 TiBN/TiAlSiN 纳米 多层涂层,主要可以得到以下结论。

(1)涂层中主要晶相由面心立方结构 TiN (111)、TiN(200)和 TiN(220)构成,随着工作气 压的增加,涂层生长表现为应变能低的晶向 TiN (111)逐渐向表面能主导的 TiN(200)演化,高衍 射相位角处涂层中垂直于 TiN(220)方向的晶粒 结晶度变好。

(2) XPS 结果显示,涂层中面心立方结构的 AIN 与 TiN 形成 TiAIN 固溶体、B、Si 元素以 BN 和 Si₃N₄ 纳米晶或非晶形式存在。工作气压从 1.0 Pa 升高到 2.5 Pa,涂层中的元素含量变化不 大,但在气压为 3.0 Pa 时存在靶中毒造成 B 含 量骤降。SEM 和 AFM 共同证实由于工作气压的 升高,等离子体密度增大,涂层表面会变得光滑。

(3) 通过 HRTEM 图像分析,在 2.0 Pa 条件 下沉积的涂层中双分子层厚度为 8.32 nm,且 TiBN 和 TiAlSiN 亚层的厚度分别为 7.10 和 1.22 nm。两亚层中的面心立方结构的 TiN 和 TiAlN 在界面处具有共格生长现象,造成小调制 周期的交变应力场变化,这也是涂层具有较高硬 度的主要原因。与 TiBN 和 TiAlSiN 涂层相比,综 合考虑涂层硬度与磨擦学性能参数,在 2.0 Pa 的 工作气压下沉积的 TiBN/TiAlSiN 纳米多层涂层 不仅具有很高的硬度,还具有良好的抗摩擦磨损 性能,为应用在高速干切削、磨具领域复合硬质 耐磨涂层材料的 PVD 制备工艺提供参考价值。

参考文献

- [1] EHIASARIAN A P, MÜNZ W D, HULTMAN L, et al. High power pulsed magnetron sputtered CrNx films[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 163(6): 267-272.
- [2] HERNÁNDEZ L C, PONCE L, FUNDORA A, et al. Nanohardness and Residual Stress in TiN Coatings[J]. Materials, 2011, 4(12): 929-940.
- [3] 李洪,杨鸿泰,林松盛,等. 掺杂元素对 TiAIN 涂层结构 及性能的影响[J]. 工具技术, 2018, 52(7): 35-38.
 LI H, YANG H T, LIN S S, et al. Effect of elements on structure and properties of TiAIN coatings [J]. Tool Engineering, 2018, 52(7): 35-38(in Chinese).
- [4] SUNDGRE J E. Structure and properties of TiN coatings[J]. Thin Solid Films, 1985, 128(1-2); 21-44.
- [5] GARCÍA-GONZÁLEZ L, HERNÁNDEZ-TORRES J, GARCÍA-RAMÍREZ P J, et al. Structure and mechanical properties of TiBN coatings fabricated by dc reactive sputtering technique[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 186(1/2/3); 362-366.
- [6] CHU K, SHEN Y G. Mechanical and tribological properties

of nanostructured TiN/TiBN multilayer films [J]. Wear, 2008, 265(3); 516-524.

- [7] HE Y, ZHOU J, WALSTOCK T, et al. Oxidation behaviour of PACVD TiBN coating at elevated temperatures [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(5): 601-609.
- [8] 刘丹,韩滨,闫少健,等. 多弧离子镀制备 TiN/TiBN 纳米 复合涂层的结构和性能[J]. 中国表面工程,2014,27 (5):102-108.
 LIU D, HAN B, YAN S J, et al. Structure and mechanical properties of TiN/TiB nanocomposite coatings deposited by

multi-arc plasma deposition[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 102-108(in Chinese).

- [9] LIN B Z, WANG L L, WAN Q, et al. Low friction-coefficient TiBCN nanocomposite coatings prepared by cathode arc plasma deposition[J]. Plasma Science & Technology, 2015, 17(3): 221-227.
- [10] CAO Y Z, HU Z J, YAN L L, et al. Self-forming TiBN nanocomposite multilayer coating prepared by pulse cathode arc method[J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11(1): 349-349.
- [11] KAINZ C, SCHALK N, TKADLETZ M, et al. Microstructure and mechanical properties of CVD TiN/TiBN multilayer coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2019: 311-319.
- ZHU Lihui, SONG Cheng, NI Wangyang, et al. Effect of 10% Si addition on cathodic arc evaporated TiAlSiN coatings
 J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26: 1638-1646.
- [13] MA Q S, LI L H, XU Y, et al. Effect of Ti content on the microstructure and mechanical properties of TiAlSiN nanocomposite coatings [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2016, 59: 114-120.
- [14] HANS, M, SCHNEIDER J M. On the chemical composition of TiAlN thin films-comparison of ion beam analysis and laser-assisted atom probe tomography with varying laser pulse energy[J]. Thin Solid Films, 2019, 688: 137251.
- [15] PARK I W, CHOI S R, JU H S, et al. Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti-Al-Si-N nanocomposite films by a hybrid coating system [J]. Thin Solid Films, 2004, 447(4): 443-448.
- [16] MADAN A, KIM I W, CHENG S C, et al. Stabilization of cubic AlN in epitaxial AlN/TiN superlattices [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(9): 1743-1746.
- [17] HAROLD P K, LEROY E A. X-Ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials [M]. 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1974.
- [18] ZHAO J, WANG X, CHEN Z Y, et al. Overall energy mod-

el for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition [J]. Journal of Physics D, 1997, 30(1): 5–12.

- [19] XPS Home in the Measurement services division of the national institute of standards and technology(NIST)[EB/OL] // https://srdata.nist.gov/xps/ElmComposition.aspx.
- [20] NEIDHARDT J, CZIGÁNY Z, SARTORY B, et al. Nanocomposite Ti-B-N coatings synthesized by reactive arc evaporation[J]. Acta Materialia, 2006, 54(16): 4193-4200.
- [21] HARSANI M, SAHUL M, ZACKOVA P, et al. Study of cathode current effect on the properties of CrAlSiN coatings prepared by LARC[J]. Vacuum, 2017, 139: 1–8.
- [22] 牛宝林,陈汪林,刘书媛,等. 氮气分压对 AlCrTiSiN 超 晶格涂层微观结构及力学性能的影响[J]. 中国表面工 程,2015,28(2):45-52.
 NIU B L, CHEN W L, LIU S Y, et al. Effects of partial pressure of N₂ on microstructure and mechanical properties of AlCrTiSiN superlattice coatings[J]. China Surface Engineering, 2015,28(2):45-52(in Chinese).
- [23] MUSIL J, JIROUT M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(9): 5148-5152.
- [24] WANG Z S, TIAN C X, TOLSTOGOUZOV A, et al. Microstructure and rutherford backscattering spectrometry of hard/ lubricant Mo-Ti-Al-N multilayered coatings prepared by multi-arc ion plating at low substrate rotation [J]. Coatings, 2020, 10(2): 1-15.
- [25] FENG C J, Hu S L, JIANG Y F, et al. Effects of Si content on microstructure and mechanical properties of TiAlN/Si3N4-Cu nanocomposite coatings [J]. Applied Surface Science, 2014, 320: 689-698.
- [26] 薛钰芝,林纪宁,周玉梅,等. 氮分压对 TiN 离子镀层影响的研究[J]. 大连交通大学学报,1998,19(1):25-29.
 XUE Y Z, LIN J N, ZHOU Y M, et al. The influence of divided pressure of N₂ on TiN ion plating[J]. Journal of Dalian Jiaotong University, 1998, 19(1):25-29(in Chinese).
- [27] 朱晓飞,颜家伟,张广平.金属多层膜的强度及界面强 化能力研究进展[J].中国科学:技术科学,2012,42
 (6):635-642.
 ZHU X F, YAN J W, ZHANG G P. Research progress on strength and interfacial strengthening ability of metal multilayers[J]. Chinese Science: Technical Science, 2012,42
 (6):635-642(in Chinese).
- [28] 肖白军. AlCrN/AlTiSiN 纳米多层刀具涂层的制备及其性能研究[D]. 广州:广东工业大学,2019. XIAO B J. Fabrication and properties of AlCrN/AlTiSiN nano-layered coatings on cutting tools [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019(in Chinese).